

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Requested Patent: JP2000234177A

Title:

SEXIVALENT CHROMIUM-FREE CHEMICALLY TREATING SOLUTION AND ITS
USE ;

Abstracted Patent: JP2000234177 ;

Publication Date: 2000-08-29 ;

Inventor(s):

WADA NOBUAKI; NAGATANI YASUHIRO; IJIMA HIROBUMI; TOYODA TAKESHI;
KUZUMI TAKESHI; ASARI MICHİYORI ;

Applicant(s): YUKEN KOGYO KK; ISUZU MOTORS LTD ;

Application Number: JP19990347572 19991207 ;

Priority Number(s): ;

IPC Classification: C23C22/48 ; C23C22/30 ; C23C28/00 ;

Equivalents:

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase the corrosion resistance of galvanizing to the one equal to or above that obtd. by chromate treatment by composing a chemically treating soln. of an aq. soln. contg. a trivalent Cr compd. and one or more kinds among metallic compds. of Ti, Co, W and Si and allowing sexivalent Cr, fluorides, complex fluoride anions and the oxyacid anions of P not to be contained. SOLUTION: As the compds. suitable for use to this chemically treating soln., the following ones are exemplified: as the trivalent Cr compd., chromium nitrate or the like is given, as the Ti compd., sodium titanate or the like is given, as the Co compd., cobalt nitrate or the like is given, as the W compd., sodium tungstate or the like is given, and, as the Si compd., lithium silicate or the like is given. The trivalent Cr compd. and these metallic compds. are jointly dissolved into water or an acid aq. soln. to prepare the chemically treating soln. The chemical conversion treatment may be executed similarly to ordinary reaction type chromate treatment. When the chemically treated galvanized material is applied with organic and/or inorganic coating, its corrosion resistance is moreover improved.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-234177

(P2000-234177A)

(43) 公開日 平成12年8月29日 (2000.8.29)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 2 3 C 22/48

C 2 3 C 22/48

4 K 0 2 6

22/30

22/30

4 K 0 4 4

28/00

28/00

C

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-347572

(22) 出願日 平成11年12月7日 (1999.12.7)

(31) 優先権主張番号 特願平10-350229

(32) 優先日 平成10年12月9日 (1998.12.9)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000115072

ユケン工業株式会社

愛知県刈谷市野田町場割50番地

(71) 出願人 000000170

いすゞ自動車株式会社

東京都品川区南大井6丁目26番1号

(72) 発明者 和田 伸明

愛知県刈谷市野田町場割50番地 ユケン工業株式会社内

(74) 代理人 100081352

弁理士 広瀬 章一

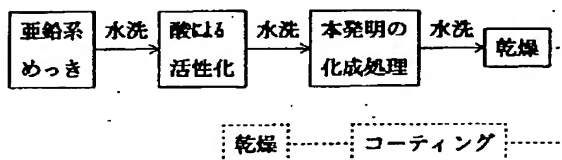
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 6価クロムフリー化成処理液とその使用方法

(57) 【要約】

【課題】 環境や健康上問題がある6価クロム、フッ化物、およびリン酸を使用せずに、従来のクロメート処理と同等かそれ以上に優れた耐食性を、亜鉛または亜鉛合金めっき材に付与する。

【解決手段】 3価クロム化合物と、チタン、コバルト、タングステン、珪素の各化合物から選ばれた1種以上の金属化合物とを含有する水溶液で、めっき材を化成処理する。その上に、有機質および/または無機質のコーティングを施すとさらに耐食性が向上する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 3価クロム化合物と、チタン化合物、コバルト化合物、タングステン化合物および珪素化合物から選んだ少なくとも1種の金属化合物とを含有する水溶液からなり、6価クロム、フッ化物および錯フッ化物アニオン、ならびにリンの酸素酸アニオンを含まない、亜鉛または亜鉛合金めっき用の化成処理液。

【請求項2】 亜鉛または亜鉛合金めっき材のめっき表面を請求項1記載の化成処理液で処理した後、さらに該表面に有機質および／または無機質コーティングを施すことを特徴とする、亜鉛めっき材の防食方法。

【請求項3】 請求項1記載の亜鉛または亜鉛合金めっき用の化成処理液を使って得られる化成皮膜を備えた自動車用鋼材部品。

【請求項4】 前記化成皮膜の上にさらに有機質および／または無機質の被覆層を設けた請求項3記載の自動車用鋼材部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、人体や環境に有害な6価クロム、フッ化物、およびリン酸類を含まない、亜鉛または亜鉛合金めっき用の化成処理液と、その使用方法、さらにそれにより得られた自動車用の耐食性部品に関する。

【0002】

【従来の技術】亜鉛めっきは、金属、特に鋼材の防食方法として広く利用されている。また、亜鉛めっきの耐食性や他の特性を向上させるため亜鉛合金めっきを行う場合もある。以下、亜鉛めっきと亜鉛合金めっきを総称して「亜鉛系めっき」という。

【0003】亜鉛系めっき材は、亜鉛の犠牲防食能（優先的な溶解）を利用して防食効果を発揮するため、そのままでは比較的早期に耐食性が低下する。従って、めっきの耐食性を向上させる目的で、めっき後に化成処理を行って、めっき上に保護皮膜を形成するのが一般的である。この化成処理としては、リン酸亜鉛処理とクロメート処理が主に利用されてきた。

【0004】リン酸亜鉛処理は、リン酸イオンと亜鉛イオンとエッチング剤になるフッ素または錯フッ化物イオンとを含有する処理液を用いて加温下に行われ、凹凸のある皮膜を形成するため、塗装密着性が向上する。そのため、塗装下地処理として利用されているが、塗装しない場合には、めっき外觀が不良となり、耐食性の向上効果も小さいので適していない。また、エッチング剤のフッ素または錯フッ化物イオンは腐食性が強く、排出規制物質である。

【0005】クロメート処理は、無水クロム酸の水溶液を基本とし、それに各種鉍酸 (H_2SO_4 、 HNO_3 、 HF 、 H_2SiF_6 、 H_3PO_4 、 HCl 等)、コロイダルシリカ、水溶性樹脂等から選んだ1種もしくは2種以上の補助成分を適宜含

有させた浴を使用する。添加した鉍酸の種類等により形成されたクロメート皮膜の色調が異なり、無色ないし淡黄色の光沢クロメート処理の他に、外觀や耐食性を考慮して、黒色、緑色といった有色クロメート処理も利用されている。

【0006】クロメート処理は、一般に塗布型（処理後に水洗せず）と反応型（処理後に水洗）と電解型とに分類される。いずれも Cr^{6+} が Cr^{3+} に還元される（塗布型と反応型ではめっき表面の亜鉛の溶解により、電解型では電解還元により）ことが造膜の第一歩となる。形成されたクロメート皮膜は複雑な組成を持つが、概略組成はクロミウムクロメート ($m\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{CrO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) であると推定されている。即ち、6価クロムと3価クロムの混合物であるので、6価クロムを必然的に含んでいる。

【0007】また、クロム酸水溶液に添加する鉍酸としてリン酸を使用し、 CrPO_4 を皮膜中に導入したリン酸クロム系のクロメート皮膜も利用されている。この場合も、クロミウムクロメートが共存するので、皮膜は6価クロムを含んでいる。

【0008】クロメート皮膜中の6価クロムは可溶性であって、6価クロムが溶出すると3価クロムに還元され造膜が起ることで、クロメート皮膜に自己修復性を付与している。この自己修復性もクロメート皮膜の優れた耐食性に寄与している。

【0009】周知のように6価クロムは人体に有害であり、6価クロムを使用するクロメート処理は、排液処理にコストがかかる。また、クロメート処理した亜鉛系めっき材についても、廃棄後にクロメート皮膜から6価クロムが溶出し、周囲環境を汚染することが問題となりつつある。そのため、6価クロムを含まない6価クロムフリー化成処理液が求められるようになってきた。

【0010】その1例として、特開平7-126859号公報には、リン酸類（リンの酸素酸、例えば、リン酸、メタリン酸、ピロリン酸、ポリリン酸等）と3価クロム化合物とフッ化物（錯フッ化物を含む、例えば、 HF 、 H_2SiF_6 等）を含有する水溶液からなる、アルミニウム用の化成処理液が提案されている。また、特開平10-183364号公報には、Mo、W、V、Nb、Ta、Ti、Zr、Ce、Sr、3価Crの少なくとも1種の供給源とリン酸類と酸化性物質（過酸化物、ハロゲン酸、硝酸等）とを含有する pH0.1~6.5 の水溶液からなる金属の表面処理液が提案されている。

【0011】また、米国特許第4,148,670号および特開昭52-131937号公報にはジルコニウムおよび／またはチタンとリン酸塩とフッ化物を含む化成処理液が、米国特許第4,191,596号にはボリアクリル酸もしくはそのエステルと、フッ化ジルコニウム酸、フッ化チタン酸もしくはフルオロ珪酸とを含む化成処理液がそれぞれ開示されている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】これらの化成処理液は確かに6価クロムは含まないが、リン酸類を含有し、特開平10-183364号公報に記載のもの以外では、さらにフッ化物も使用する。リン酸類は、湖沼等の閉鎖水域や内湾を富栄養化して、アオコ、赤潮等の発生原因となるため、環境上有害であり、水質汚濁防止法で排水中濃度が平均8ppm以下に規制されている。1999年4月からは、排水量50t/日以上以上の排水中で平均3ppm以下と規制が強化され、地域によっては既に平均1ppm以下の厳しい規制が行われている。また、フッ化物は腐食性が強く、また人体の骨に悪影響があるので、やはり厳しく排出が規制されている。

【0013】排水中のリン酸類は、CaまたはMgイオンで沈殿させて除去するのが一般的であるが、かなりのコストがかかる。排水中のフッ化物アニオンはCaイオンにより除去できるが、過剰なカルシウム分の導入は産業廃棄物としてのスラッジを増加させるのでやはりコスト増につながる。従って、環境保護の観点と排水処理のコスト削減の観点からは、6価クロムに加えて、リン酸類やフッ化物のアニオンを含有しない化成処理液が好ましい。しかし、従来の化成処理液において、そのようなものはなかった。

【0014】また、3価のクロムを使用した従来の6価クロムフリー化成処理液で形成された皮膜は、6価クロムから3価クロムへの還元を利用して造膜するクロメート皮膜と比べて、皮膜の形成が十分でなく、耐食性がかなり劣る。一方、6価クロムに依存した従来のクロメート皮膜は、高温加熱されると、皮膜中の6価クロムが不溶性になり、6価クロム溶出による自己修復性が低下するため、加熱耐食性が著しく低くなる。

【0015】本発明は、6価クロム、リン酸類、フッ化物をいずれも使用せずに、亜鉛系めっきの耐食性を、従来のクロメート処理と同等またはそれ以上に著しく改善することができ、しかも高温加熱しても耐食性の低下が見られない（即ち、高温耐食性に優れた）保護皮膜を形成する化成処理液を提供することを課題とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、3価クロム化合物を含む水溶液に特定の金属化合物を含有させた水溶液により亜鉛系めっき材を化成処理すると、従来のクロメート皮膜に匹敵する耐食性の向上が可能であることを見出した。この処理液は6価クロムを含有しないので、加熱耐食性の低下もない。

【0017】ここに、本発明は、3価クロム化合物と、チタン化合物、コバルト化合物、タングステン化合物および珪素化合物から選んだ少なくとも1種の金属化合物とを含有する水溶液からなり、6価クロム、フッ化物および鉛フッ化物アニオン、ならびにリンの酸素酸アニオンを含まない、亜鉛または亜鉛合金めっき用の化成処理液である。

【0018】この化成処理液で亜鉛または亜鉛合金めっき材のめっき表面を処理した後、さらにこの表面に有機質および/または無機質コーティングを施すと、耐食性はさらに一段と向上する。従って、必要に応じて、このコーティング処理を行えばよい。

【0019】このような処理液を使ったコーティング処理によれば、自動車の鋼材部品、特に無塗装で使用される自動車部品として優れた耐食性が発揮され、今日強く求められている耐さび性の保証年限の延長、車両コストの低減、車両安全性の向上等に大きく寄与できるという実際上の優れた効果が得られる。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の化成処理液による処理対象は、亜鉛または亜鉛合金めっき材、即ち、亜鉛系めっき材である。亜鉛系めっきとしては、電気亜鉛めっき、溶融亜鉛めっき、合金化溶融亜鉛めっき、溶融亜鉛合金めっき（例、亜鉛-アルミニウム合金めっき）、電気亜鉛合金めっき（例、亜鉛-ニッケル合金めっき）などが例示される。めっき母材は、通常は鋼材であるが、他の金属材料であってもよい。また、めっき母材の形状も制限されず、板材、管材、異形材等の一次加工品と、それをさらに成形、打ち抜き、切削等により二次加工した二次加工品のいずれでもよい。例えば、ボルト、ナット等の小物にも利用できる。

【0021】特に、自動車用の鋼材部品、より具体的には無塗装で使用される自動車用の鋼材部品、について本発明による化成処理を行うことで、自動車の使用環境を模擬した高温加熱を行った行った後も、予想を越えた耐食性の大幅な改善が可能となり、従来の自動車用の鋼材部品と比較してはるかに大幅な耐さび性の保証年限の延長、車両コストの低減、車両安全性の向上が可能となる。

【0022】このような自動車部品の例としては、鋼材製のボルト、ナット、スクリュー、スプリング、クリップ（オイル、燃料などの流通経路をつなぐ各種パイプと入口との固定に使用）等の小型部品、ならびにモータケース、エンジン構成部品（エンジンに付属物を取り付けるためのブラケット類、パイプ類）、各種パネル類等の大型部品が挙げられ、非常に多数の鋼材製部品が使用されている。

【0023】例えば、エンジン周辺の小型部品だけでも、(1) エンジンコントロールバルブおよびレバーに設けられたスプリング、ボルト、ナット、レバー、ワッシャ、シャフト、クリップ、ブラケット等；(2) フェーエルインジェクションシステム、フェーエルフィルター、フェーエルポンプ、オイルポンプ等に設けられたパイプ、ブラケット、ボルト、ナット、ワッシャ、カバー等；(3) バキュームパイプ、エミッション、エアコンプレッサーアセンブリー、ターボチャージャーシステム等に設けられたパイプ、ブラケット、ボルト、ナット、ワ

ッシャ、カバー等、が挙げられる。これらの小型部品はいずれも、現状ではクロメート処理されて無塗装で、単品部品としてまたは構成部品の一部として使用されている。

【0024】その他の本発明が適用可能な自動車用の鋼材部品としては、自動車ドア用ヒンジ、ロック、ストライカー、車輻部品組み立て用ファスナー、モーターケース、オイルフィルターカバー、ボンネット固定用フードベース、サスペンションロッド、ディスクブレーキ用キャリパー等が挙げられる。

【0025】本発明の化成処理液による処理は、めっき直後のめっき材と、めっきから日時が経過しためっき材のいずれに対しても有効である。しかし、耐食性の点からは、めっき直後に化成処理を行う方が好ましい。その場合の工程図（めっきは電気めっき）の例を図1に示す。

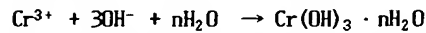
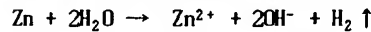
【0026】図1に示すように、電気めっきした後、めっき材をまず水洗して、付着しためっき液を除去する。溶融めっきの場合には、水洗は必要ないが、室温まで冷却する必要がある。その後、化成処理前に、必要に応じて亜鉛系めっき材を酸で処理して、めっき表面を活性化させる。例えば、電気めっきの直後の未乾燥の（水洗のみで乾燥していない）めっき材に化成処理を行う場合には、表面の活性がかなり高いので、酸による活性化処理は行わなくてもよいが、活性化処理すると、さらにより結果が得られる。電気めっき後でも乾燥した場合や、溶融めっき材の場合には、めっき表面の活性があまり高くないので、酸による活性化処理を行うことが望ましい。めっきから日時が経過した場合も、同様にこの活性化処理を行うことが好ましく、その前に慣用のアルカリ脱脂処理を行ってもよい。

【0027】活性化処理に使用する酸は、一般に鉱酸、例えば、硝酸、硫酸、塩酸等であり、特に硝酸が好ましい。処理液中の酸濃度は、例えば、濃硝酸の場合で、濃硝酸0.5～5 mL/Lと非常に希薄な酸濃度とすることが好ましい。塩酸や硫酸の場合もほぼ同じである。処理法は浸漬が普通であるが、噴霧等も可能である。また、電解条件下で実施することもできる。処理温度は通常は室温～35℃程度が適当である。酸による活性化処理の後、水洗するが、水洗後は乾燥せずに、すぐに本発明の化成処理液で処理を行うことが好ましい。

【0028】本発明の化成処理液は、(A) 3価クロム化合物と、(B) チタン化合物、コバルト化合物、タングステン化合物および珪素化合物から選んだ少なくとも1種の金属化合物、とを含有する水溶液からなり、6価クロム、フッ化物および錯フッ化物アニオン、ならびにリンの酸素酸アニオンを含まない。即ち、6価クロムフリーであるだけでなく、フッ化物やリン酸類も含んでいない。

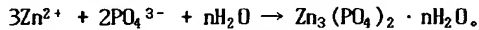
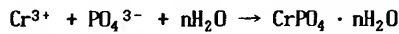
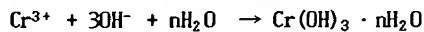
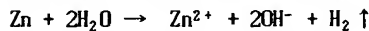
【0029】(A) の3価クロム化合物は、次式に示すよ

うに、亜鉛の溶解により生成した水酸イオンと反応して水酸化クロムの皮膜を形成するものと推測される。



(B) の金属化合物も、例えば、特開平10-183364号においてTiやWが単独で使用可能であることからわかるように、やはり単独で造膜性を有している。その造膜機構は十分には解明されていないが、現状では次のように推測される。Tiイオン (Ti^{3+}) は、例えば硫酸アニオンの存在下で硫酸チタン [$\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$] となり、これは水には不溶性であるので造膜可能である。Coイオン (Co^{2+}) は、3価クロムと同様に水酸化物の皮膜を形成すると推量される。チタン酸やタングステン酸といったオキシ酸アニオンは、例えば、3価クロム化合物と反応して塩となることにより造膜するのではないかと考えられる。また、珪素化合物、例えば、珪酸塩やシリカゾルは、いずれもシリカ質の皮膜を形成することができる。

【0030】前述したように、従来の6価クロムフリー化成処理液は、造膜性のある金属成分に加えて、錯フッ化物を含むフッ化物とリン酸類（例、特開平7-126859号公報）、または少なくともリン酸類（特開平10-183364号公報）を含有している。フッ化物は、亜鉛系めっき表面を化学研磨（エッチング）して皮膜の密着性を高める機能があり、リン酸類は、リン酸亜鉛処理やリン酸クロム系クロメート処理からわかるように、亜鉛イオンや3価クロムイオンと反応してリン酸亜鉛やリン酸クロムの皮膜を形成するため、皮膜を増強する機能があるからである。即ち、リン酸イオンが存在する場合の造膜機構は次のように示すことができる。



【0031】リン酸類が存在すると、リン酸クロム ($\text{CrPO}_4 \cdot \text{nH}_2\text{O}$) やリン酸亜鉛 ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$) の析出が加わって、造膜性が強化される。また、形成された化成処理皮膜は、リン酸イオンとZnを含有する。従って、この場合は、造膜機構と形成された皮膜の組成が、本発明の化成処理液の場合とは異なる。

【0032】このように、造膜性の点で問題がある6価クロムフリー化成処理液においては、従来はフッ化物とリン酸類の少なくとも一方、特にリン酸類を添加することにより、造膜性を強化して、耐食性を確保していたのである。それでも、6価クロムであるクロム酸の造膜能を利用した従来のクロメート処理に比べると、耐食性は劣っていた。

【0033】これに対し、本発明の化成処理液では、それぞれ単独で造膜能がある(A) 3価クロム化合物と、(B) チタン化合物、コバルト化合物、タングステン化合物および珪素化合物から選んだ少なくとも1種の金属化

化合物を併用する。それにより、単独使用ではどちらも造膜能が弱いのを互いに補強しあうため、フッ化物やリン酸類を含有させなくても、造膜性が向上し、亜鉛系めっきの耐食性を著しく向上させることができ、従来のクロメート処理に匹敵するか、それ以上の耐食性を確保することができる。後で実施例および比較例を比べるとわかるように、本発明に従って、リン酸類を添加せず、従ってリン酸クロムやリン酸亜鉛の生成による造膜を利用しない方が、かえって耐食性を著しく高めることができるという、予想外の結果が得られるのである。

【0034】フッ化物とリン酸類はいずれも人体や環境に有害で、排出が規制されている物質であり、これらの物質を使用しないことは、環境保全にとって有益である上、排水処理の費用や手間を削減できる。また、6価クロムフリーであると、亜鉛系めっき材を廃棄する場合の環境汚染の問題も解消される。従って、本発明の化成処理液は、環境上非常に望ましいものである。

【0035】本発明で使用する、3価クロム化合物(A)は3価クロムイオン(Cr^{3+})を供給する化合物、即ち、3価クロム塩である。また、金属化合物(B)(即ち、チタン化合物、コバルト化合物、タングステン化合物、珪素化合物)は、各金属のカチオンまたはオキシ金属アニオン(金属酸アニオン)を供給する化合物である。例えば、チタン塩、チタン酸塩、コバルト塩、タングステン酸塩、珪酸もしくは珪酸塩などが使用できる。いずれも水または酸に可溶性の化合物を使用する。チタン化合物は3価と4価のいずれの化合物も使用できる。コバルト化合物は一般に2価コバルト化合物が安定であり、3価クロムの酸化を避けるためにも2価コバルト化合物を使用する。どの金属についても、リン酸塩やフッ化物のように、リンまたはフッ素を含有する化合物は使用しない。

【0036】本発明で使用するのに適した化合物を次に例示するが、これらに限られるものではない。◇

3価クロム化合物：硝酸クロム(III)、酢酸クロム(III)、硫酸クロム(III)、塩化クロム(III)；

チタン化合物：チタン酸ナトリウム、チタン酸カリウム、三塩化チタン、硫酸チタン(III)；

コバルト化合物：硝酸コバルト(II)、硫酸コバルト(II)、塩化コバルト(II)；

タングステン化合物：タングステン酸ナトリウム、タングステン酸カリウム、タングステン酸アンモニウム

珪素化合物：珪酸リチウム、珪酸ナトリウム、シリカゾル(別名：コロイダルシリカ)。

【0037】3価クロム化合物と、上記の金属化合物(B)の少なくとも1種を、一緒に水または酸水溶液に溶解させて、本発明の化成処理液を調製する。使用する化合物が水に溶解しない場合には、酸水溶液を用いて溶解させる。酸としては、硫酸や硝酸が好ましい。処理液中の各化合物の濃度およびpHは好ましくは次の通りであ

る。

pH：1.0~4.0、より好ましくは1.5~2.5

3価クロム化合物：Crとして0.4~15 g/L、より好ましくは1~8 g/L

チタン化合物：Tiとして0.1~10 g/L

コバルト化合物：Coとして0.1~5 g/L

タングステン化合物：Wとして0.1~5 g/L

珪素化合物：Siとして0.1~50 g/L。

【0038】各化合物の濃度が低すぎると、耐食性の向上に十分な厚さの皮膜を形成することができないか、皮膜形成に時間がかかりすぎ、濃度が高すぎると、化成処理液が不安定になる。pHは、必要に応じてpH調整剤(酸、塩基、または硝酸アンモニウムのようなアンモニウム塩)の添加により調整できる。なお、従来のクロメート液と同様に、この化成処理液に水溶性または水分散性樹脂を配合することもできる。

【0039】化成処理それ自体は、従来の反応型クロメート処理と同様に実施することができる。処理温度は10~60℃の範囲が適当で、好ましくは50℃以下、より好ましくは、20~45℃(例、室温)であり、処理時間は5~180秒の範囲が適当で、好ましくは30~90秒である。処理は浸漬によるのが簡便であるが、噴霧等の他の処理方法も可能である。浸漬の場合、適当な攪拌手段(例、めっき材の揺動、エアー攪拌、攪拌機による攪拌)を適用することが好ましい。上記のような条件下での処理により形成された化成処理皮膜の付着量は、一般に全クロムとして1~30 mg/dm²の範囲内となろう。この付着量は、好ましくは3~15 mg/dm²の範囲内である。

【0040】処理時間や温度条件は化成処理皮膜の外観に影響することがある。この現象を利用して、処理時間や温度条件を変化させることにより、ユニクロ(薄い青色)~黄色まで、化成処理後のめっき外観の色調を自在に調整することができる。

【0041】化成処理後に水洗してから、乾燥する。化成処理皮膜は既に処理中に形成されているので、乾燥は水を完全に除去すればよい。従って、常温乾燥も可能であるが、乾燥時間を短くするため、50~90℃、特に60~80℃で乾燥することが好ましい。

【0042】こうして形成された化成処理皮膜、実施例で示すように、亜鉛系めっきに対して、従来の6価クロム系のクロメート皮膜に匹敵するか、それを凌ぐような高い耐食性を付与する。しかも、6価クロムを含有していないため、例えば、200℃の高温に加熱されても、耐食性がほとんど低下しない。

【0043】しかし、例えば、無塗装で使用する場合、特に使用環境が海浜地区のように腐食し易い状況では、さらなる耐食性の向上が求められる場合がある。そのようなときには、図1に破線で示すように、化成処理した亜鉛系めっき材に、さらに有機質および/または無機質のコーティングを施すことができる。

【0044】コーティング剤としては、有機質皮膜を形成する水系有機樹脂、例えば、水溶性または水分散性のアクリル、ウレタン、シリコン、メラミンなどの樹脂、ならびに無機質皮膜を形成する珪素化合物、例えば、珪酸アルカリ金属塩（例、珪酸リチウム）、シリカゾル、などの材料が例示される。有機質材料と無機質材料とを併用して、有機／無機複合コーティングとしてもよい。このようにコーティング剤は一般に水系であるので、コーティングは乾燥した材料に適用する必要はない。従って、コーティングする場合には、化成処理後に水洗した後、直ちにコーティングすることができ、乾燥工程は省略してもよい。

【0045】コーティングは、慣用の任意の塗布法で実施することができる。例えば、浸漬、噴霧、ロール塗布、ハケ塗りなどが採用でき、亜鉛めっき材の形態によって適当な方法を採用すればよい。コーティング厚みは特に制限されないが、乾燥後の厚みで $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲内が好ましい。コーティング後に乾燥するが、乾燥温度は使用したコーティング剤が焼付けを必要とする場合には、所定の焼付け温度で乾燥を行う。

【0046】本発明の化成処理皮膜は、6価クロムとフッ素とリンを添加せずに形成されているが、これらがそれぞれ 10 ppm 以下程度で存在することは避けられない場合があるので、そのような実質的な害作用のない不可避量の存在は許容される。

【0047】

【実施例】

【実施例1】鋼製ボルトに、市販の酸性亜鉛めっき液用いて電気亜鉛めっき ($8 \mu\text{m}$) を施し、水洗した後、67.5%濃硝酸 2 mL/L を含有する酸水溶液に室温で5秒間浸漬して活性化処理を行った。その後、水洗してから、下記成分を含有する水溶液からなる化成処理液に 40°C で60秒間浸漬して化成処理を施した。処理中、化成処理液はエア一攪拌により攪拌した。その後、水洗し、 70°C の温風により15分間乾燥した。こうして形成された化成処理皮膜の付着量は、全クロム量として $10 \sim 12 \text{ mg/dm}^2$ であった。

【0048】化成処理液組成

硝酸クロム・9水和物	: 45 g/L
62.5%硫酸	: 10 g/L
硫酸チタン(III)	: 5 g/L

なお、以下の実施例および比較例も含めて、いずれの化成処理液組成も、残部は水である。

【0049】

【実施例2】化成処理液の組成を下記のように変更した以外は、実施例1と同様にして、鋼製ボルトの亜鉛めっき、酸による活性化処理、および化成処理を行った。

【0050】化成処理液組成

硝酸クロム・9水和物	: 45 g/L
62.5%硫酸	: 2 g/L

硫酸コバルト・6水和物 : 2 g/L

【0051】

【実施例3】実施例2と全く同様にして、鋼製ボルトの亜鉛めっき、酸による活性化処理、および化成処理を行った。使用した化成処理液は実施例2のものと同一であった。乾燥後、加熱による耐食性の影響を調べるため、空気中で 200°C に1時間加熱した。

【0052】

【実施例4】化成処理液の組成を下記のように変更した以外は、実施例1と同様にして、鋼製ボルトの亜鉛めっき、酸による活性化処理、および化成処理を行った。乾燥後、加熱による耐食性の影響を調べるため、空気中で 200°C に1時間加熱した。

【0053】化成処理液組成

硝酸クロム・9水和物	: 45 g/L
62.5%硫酸	: 2 g/L
硫酸チタン(III)	: 1 g/L

【0054】

【実施例5】化成処理液の組成を下記のように変更した以外は、実施例1と同様にして、鋼製ボルトの亜鉛めっき、酸による活性化処理、および化成処理を行った。

【0055】化成処理液組成

硝酸クロム・9水和物	: 45 g/L
62.5%硫酸	: 2 g/L
シリカゾル	: 50 g/L

【0056】

【実施例6】化成処理液の組成を下記のように変更した以外は、実施例1と同様にして、鋼製ボルトの亜鉛めっき、酸による活性化処理、および化成処理を行った。

【0057】化成処理液組成

硝酸クロム・9水和物	: 45 g/L
62.5%硫酸	: 2 g/L
タングステン酸ナトリウム	: 2 g/L

【0058】

【実施例7】化成処理液の組成を下記のように変更した以外は、実施例1と同様にして、鋼製ボルトの亜鉛めっき、酸による活性化処理、および化成処理を行った。

【0059】化成処理液組成

硝酸クロム・9水和物	: 45 g/L
62.5%硫酸	: 2 g/L
硫酸チタン(III)	: 1 g/L
シリカゾル	: 50 g/L

【0060】

【実施例8】化成処理液の組成を下記のように変更した以外は、実施例1と同様にして、鋼製ボルトの亜鉛めっき、酸による活性化処理、および化成処理を行った。

【0061】化成処理液組成

硫酸クロム・18水和物	: 30 g/L
67.5%硝酸	: 5 g/L
シリカゾル	: 50 g/L

【0062】

【実施例9】化成処理液の組成を下記のように変更した以外は、実施例1と同様にして、鋼製ボルトの亜鉛めっき、酸による活性化処理、および化成処理を行った。

【0063】化成処理液組成

硫酸クロム・18水和物 : 30 g/L
67.5%硝酸 : 5 g/L
硫酸チタン(III) : 1 g/L

【比較例1】鋼製ボルトに実施例1と同様にして亜鉛めっき、水洗、酸による活性化処理を施し、水洗した後、ユケン工業(株)製6価クロム含有クロメート液:メタスCY-6(クロム酸10 ml/Lを含有)に25℃で10秒間浸漬して(処理液はエアー攪拌)クロメート処理を行った。その後、実施例1と同様に乾燥した。クロメート皮膜の付着量は5~6 mg/dm²であった。

【比較例2】比較例1と全く同様にして、鋼製ボルトの亜鉛めっき、酸による活性化処理、およびクロメート処理を行った。乾燥後、加熱による耐食性の影響を調べるため、空気中で200℃に1時間加熱した。

【比較例3】化成処理液の組成を下記のように変更した以外は、実施例1と同様にして、鋼製ボルトの亜鉛めっき、酸による活性化処理、および化成処理を行った。

【0064】化成処理液組成

硫酸クロム・18水和物 : 30 g/L
硝酸アンモニウム : 10 g/L

【比較例4】比較例3と全く同様にして、鋼製ボルトの亜鉛めっき、酸による活性化処理、および化成処理を行った。乾燥後、加熱による耐食性の影響を調べるため、空気中で200℃に1時間加熱した。

【比較例5】化成処理液の組成を下記のように変更した以外は、実施例1と同様にして、鋼製ボルトの亜鉛めっき、酸による活性化処理、および化成処理を行った。

【0065】化成処理液組成

硝酸クロム・9水和物 : 30 g/L
硝酸ナトリウム : 10 g/L
硫酸コバルト・6水和物 : 2 g/L
75%リン酸 : 30 g/L

【比較例6】化成処理液の組成を下記のように変更した以外は、実施例1と同様にして、鋼製ボルトの亜鉛めっき、酸による活性化処理、および化成処理を行った。

【0066】化成処理液組成

硝酸クロム・9水和物 : 45 g/L
62.5%硫酸 : 10 g/L

【比較例7】化成処理液の組成を下記のように変更した以外は、実施例1と同様にして、鋼製ボルトの亜鉛めっき、酸による活性化処理、および化成処理を行った。

【0067】化成処理液組成

硝酸クロム・9水和物 : 30 g/L
62.5%硫酸 : 10 g/L
75%リン酸 : 20 g/L

【比較例8】化成処理液の組成を下記のように変更した以外は、実施例1と同様にして、鋼製ボルトの亜鉛めっき、酸による活性化処理、および化成処理を行った。

【0068】化成処理液組成

硝酸クロム・9水和物 : 30 g/L
62.5%硫酸 : 10 g/L
フッ化ナトリウム : 20 g/L

以上の実施例および比較例で得られた、亜鉛めっき後に化成処理を施した鋼製ボルトの耐食性を調査するため、JIS Z2371に準拠して塩水噴霧試験(SST)を実施した。耐食性は、白錆10%および赤錆5%の発生時間により評価した。試験結果を、表1にまとめて示す。

【0069】

【表1】

実施例 番号	処理液中の 造膜性 金属成分	処理後 の高温 加熱	P, F の含有	耐食性 (SST 錆発生 までの時間、hr)	
				白錆10%	赤錆5%
実施例 1	Cr ³⁺ , Ti	無	無	480	720
実施例 2	Cr ³⁺ , Co	無	無	268	504
実施例 3		有	無	240	480
実施例 4	Cr ³⁺ , Ti	有	無	504	768
実施例 5	Cr ³⁺ , Si	無	無	480	720
実施例 6	Cr ³⁺ , W	無	無	240	480
実施例 7	Cr ³⁺ , Ti, Si	無	無	504	768
実施例 8	Cr ³⁺ , Si	無	無	360	600
実施例 9	Cr ³⁺ , Ti	無	無	360	600
比較例 1	Cr ³⁺	無	—	168	456
比較例 2		有	—	72	240
比較例 3	Cr ³⁺	無	無	24	120
比較例 4		有	無	8	72
比較例 5	Cr ³⁺ , Co	無	P	192	456
比較例 6	Cr ³⁺	無	無	8	72
比較例 7		無	P	16	72
比較例 8		無	F	16	72

【0070】表1からわかるように、本発明の化成処理液を用いて亜鉛系めっき材を処理すると、比較例1の6価クロムに基づくクロメート処理に比べて、耐食性が著しく向上し、特に白錆発生の抑制効果に非常に優れている。また、クロメート処理では、比較例2に示すように高温(200℃)に加熱されると、耐食性が著しく低下し、化成処理による防食性がほとんど失われるのに対し、本発明の化成処理液の場合には、実施例2と3との比較からわかるように、高温加熱後の耐食性の低下はごくわずかであり、ほとんど同レベルの耐食性を維持している。

【0071】比較例3、6のように、化成処理液の造膜成分が3価クロム化合物だけであると、亜鉛系めっき材の耐食性を高めることはできず、また高温加熱後の耐食性はさらに悪化する。比較例7、8のように、3価クロム化合物にリン酸またはフッ化物を添加しても、耐食性の向上はほとんど得られない。一方、比較例5のように、本発明の化成処理液に造膜成分としてさらにリン酸塩を添加すると、かえって耐食性は低下する。しかも、リン酸の添加は、環境汚染を防ぐために排水処理がコス

ト高となる。

【0072】

【実施例10】本例では、実施例7および比較例1、2のそれぞれの化成処理を自動車用の各種鋼材部品に適用し、200℃で1時間加熱する高温加熱を行ったときと、それを行わなかったときとの耐食性を比較した。なお、各部品の材質はそれぞれの部品が構成される通常の鋼材であった。結果は、表2にまとめて示す。

【0073】本発明の場合、高温加熱によっても実質上耐食性は悪影響を受けないことが分かる。比較例では、半分にまで耐食性が劣化していることを考えれば、本発明の優れた作用効果が分かる。

【0074】このような高温加熱は用途が自動車用ということであれば、常に断続的に行われるのであって、これに対して優れた抵抗性を示すということから、本発明にかかる化成処理による自動車用部品の特性改善が著しいことが分かる。

【0075】

【表2】

	実施例 7				比較例 1		比較例 2	
処理後の高温加熱	無し		有り		無し		有り	
耐食性(SST: 錆発生までの時間、hr)	白錆 10%	赤錆 5%	白錆 10%	赤錆 5%	白錆 10%	赤錆 5%	白錆 10%	赤錆 5%
ボルト	504	768	504	768	168	456	72	240
ナット	504	768	504	768	168	456	72	240
スクリュー	504	768	504	768	168	456	72	240
クリップ	456	720	456	720	144	432	48	192
スプリング	456	720	456	720	144	432	48	192
モーターケース	552	840	552	840	192	480	96	268
エンジン用ブラケット	528	816	528	816	168	456	72	240
パネル	576	840	576	840	192	480	96	268

【0076】

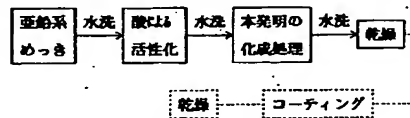
【発明の効果】本発明の化成処理液を使用して亜鉛系めっき材を処理すると、人体に有害な6価のクロムを使用せず、さらにやはり人体または環境に害を及ぼすリン酸やフッ化物も添加せずに、亜鉛系めっき材に対して、従来のクロメート皮膜と同等かそれ以上のすぐれた耐食性を付与することができる。従って、クロメート処理に付随する環境問題をクリアでき、かつ従来以上に高性能の

めっき材を提供できるので、実用上の意義は非常に大きい。自動車用の鋼材部品に本発明の化成処理を適用したときには、耐食性の大幅な改善が見られるばかりでなく、無塗装ということから製造コストの低減にも大きく寄与するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の化成処理液を用いた処理プロセスの一例を示す工程図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 永谷 康宏
愛知県刈谷市野田町場割50番地 ユケン工業株式会社内
(72)発明者 飯島 博文
愛知県刈谷市野田町場割50番地 ユケン工業株式会社内
(72)発明者 豊田 武司
神奈川県川崎市川崎区殿町3丁目25番1号
いすゞ自動車株式会社川崎工場内

(72)発明者 来住 健
神奈川県川崎市川崎区殿町3丁目25番1号
いすゞ自動車株式会社川崎工場内
(72)発明者 浅利 満頼
神奈川県藤沢市土棚8番地 いすゞ自動車株式会社藤沢工場内
Fターム(参考) 4K026 AA02 AA07 AA24 BA01 BB08
CA16 CA18 CA19 CA31 CA32
CA33 CA41 DA11 EA07 EB02
EB08 EB11
4K044 AA02 AB05 BA10 BA11 BA14
BA21 BB03 BB04 BC02 CA11
CA16 CA18 CA53 CA62